

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 1 9 9 7 年 1 2 月 2 6 日

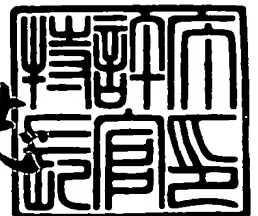
出 願 番 号  
Application Number: 平成 9 年特許願第 3 6 9 5 8 4 号

出 願 人  
Applicant (s): 信越半導体株式会社

1 9 9 8 年 1 0 月 3 0 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出証番号 出証特平 1 0 - 3 0 8 8 3 3 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 9700085

【提出日】 平成 9年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 35/00

【発明の名称】 シリコンウエーハを液中で保管する方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150 信越半  
導体株式会社 半導体白河研究所内

【氏名】 深見 輝明

【特許出願人】

【識別番号】 000190149

【氏名又は名称】 信越半導体株式会社

【代表者】 和田 正

【代理人】

【識別番号】 100102532

【弁理士】

【氏名又は名称】 好宮 幹夫

【電話番号】 03-3844-4501

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043247

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703915

整理番号 97 00085

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンウエーハを液中で保管する方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウエーハを液中に保管する方法において、キレート剤を添加した水又は薬液にウエーハを保管することを特徴とする、シリコンウエーハを液中で保管する方法。

【請求項2】 前記保管されるシリコンウエーハが疎水性面であることを特徴とする、請求項1に記載したシリコンウエーハを液中で保管する方法。

【請求項3】 前記キレート剤を添加する薬液が、アルカリ性水溶液であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載したシリコンウエーハを液中で保管する方法。

【請求項4】 前記キレート剤を添加するアルカリ性水溶液に、界面活性剤を添加することを特徴とする、請求項3に記載したシリコンウエーハを液中で保管する方法。

【請求項5】 前記キレート剤がNTA以上にキレート化合物生成能が大きいキレート剤であることを特徴とする、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載したシリコンウエーハを液中で保管する方法。

【請求項6】 前記キレート剤がNTA、EDTA、DTPA、CyDTAまたはこれらの塩、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載したシリコンウエーハを液中で保管する方法。

【請求項7】 前記キレート剤の添加濃度が少なくとも0.05mol/Lであることを特徴とする、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載したシリコンウエーハを液中で保管する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンウエーハを液中に保管する方法に係り、特に疎水性面であ

るシリコンウェーハを液中に保管する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に半導体ウェーハの製造方法は、単結晶インゴットをスライスして薄円板状のウェーハを得るスライス工程と、該スライス工程によって得られたウェーハの割れ、欠けを防止するためにその外周部を面取りする面取り工程と、このウェーハを平坦化するラッピング工程と、面取り及びラッピングされたウェーハに残留する加工歪みを除去するエッチング工程と、このウェーハ表面を鏡面化する研磨（ポリッシング）工程と、研磨されたウェーハを洗浄してこれに付着した研磨剤や異物を除去する洗浄工程が行われる。

【0003】

上記工程は、主な工程を示したもので、他に熱処理工程等の工程が加わったり、工程順が入れ換えられたりするが、それぞれの工程間には次工程に送るまでの一時的な保管が必要な場合があり、そのシリコンの状態に適した方法で行われる必要がある。

【0004】

例えば、研磨工程後のウェーハは、次工程に洗浄工程があり、この工程に送られるまでの待ち時間には液中で保管されることがある。これは、ウェーハを大気中に放置したのでは、研磨スラリーの乾燥に起因したスラリーの固着が発生し、次工程の洗浄で除去することが困難となるためである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、ウェーハ表面に不純物、特に重金属が吸着したまま、熱処理を施すと、不純物がデバイスの電気的特性に悪影響を及ぼすことはよく知られている。その為、熱処理前にこのような不純物を除去するための洗浄工程が行われるのが普通である。

【0006】

従って、洗浄液中の汚染状況および洗浄工程後のシリコンウェーハ表面等の汚染状況を把握することは、きわめて重要であり、従来より研究されているところ

である。

【0007】

しかし、これは洗浄前の工程で付着したものを除去する時の話であり、洗浄前の工程で汚染されたものを、この洗浄で除去し、あるいは洗浄中に汚染されないようにし、清浄な表面を有するシリコンウエーハを得るものである。

【0008】

ところが、上記洗浄工程の汚染濃度を管理し、洗浄を行って清浄な表面を有するシリコンウエーハを得てもその後熱酸化を行ない酸化膜を形成した最終的なウエーハで酸化膜耐圧不良が発生することがある。

【0009】

この酸化膜耐圧不良は、一般に、金属汚染を受けたウエーハで、その金属がウエーハに残った場合、耐圧劣化が発生することが知られている。

そこで、洗浄後のシリコンウエーハ表面の金属不純物分析を行い、その分析値と酸化膜耐圧不良が発生したウエーハとの相関調査を行ったが、不良ウエーハと良品ウエーハとの間に顕著な差は見られなかった。つまり酸化膜耐圧不良が発生した不良ウエーハも洗浄はきちんと行われており、不純物は除去されている事が分かった。

【0010】

そこで、本発明者がこのような耐圧不良の発生原因を解析した結果、この不良原因が、洗浄前の工程でのシリコンウエーハの保管方法にあることが判った。特に、シリコンよりもイオン化傾向が小さい金属、例えば銅や銀等のイオンが保管用液中に存在する場合に、この液中に研磨直後の疎水性面を有するシリコンウエーハを保管すると、その後このウエーハに熱酸化を施したときの酸化膜品質の劣化が著しいことが判明した。

【0011】

この現象は研磨直後のウエーハに限られるものではなく、疎水面であるシリコンウエーハ全てに当てはまる。例えばシリコンウエーハ基板上にエピタキシャル成長させたエピウエーハでもエピタキシャル成長後は疎水面であり同様の現象が見られることを確認している。

【0012】

さらに調査の結果、特に銅の場合、保管用液中の銅イオン濃度が1ppb以下でも酸化膜耐圧不良が発生することが判った。

このような低レベルの銅イオンによる保管用液の汚染は、前工程からの持ち込み等種々の要因によって起こり得る。そのため上記の原因による酸化膜耐圧特性の劣化を防止する技術の開発が望まれていた。

【0013】

本発明は、上記した事情に鑑みてなされたもので、シリコンウエーハを液中に保管する方法、特に疎水面であるシリコンウエーハを、保管後に酸化膜耐圧不良を引き起こすようなことのない、シリコンウエーハを液中に保管する方法を提供することを主目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、本発明の請求項1に記載した発明は、シリコンウエーハを液中に保管する方法において、キレート剤を添加した水又は薬液にウエーハを保管することを特徴とする、シリコンウエーハを液中で保管する方法である。

【0015】

このように、シリコンウエーハを液中に保管する方法において、保管用液中にキレート剤を添加することにより、保管用液中にCu等の有害金属イオンが混入してもウエーハの金属汚染及びそれに伴う酸化膜耐圧特性の劣化を防ぐことができる。

【0016】

本発明のシリコンウエーハを液中で保管する方法は、シリコンウエーハ表面が親水性面であるか疎水性面であるかを問わず効果を発揮するものであるが、特に、ウエーハ表面に酸化膜を有さない疎水性面であるシリコンウエーハを液中で保管する場合において効果が顕著である。すなわち、シリコンウエーハの製造工程で研磨工程が終了した後、研磨直後のシリコンウエーハを次工程である洗浄工程に送るまでの待ち時間において、本発明のシリコンウエーハを液中で保管する方

法を使用することができる（請求項2）。

【0017】

なお保管用液が水の場合、水に対するキレート剤の溶解度が小さいため、保管用水中の該金属イオン濃度が高濃度になる場合は、水に溶解する程度のキレート剤濃度では金属汚染抑制効果が不十分な場合がある。

この場合は、キレート剤の溶解度が大きなアルカリ性水溶液を保管用薬液とし、この薬液にキレート剤を添加すればよい（請求項3）。

【0018】

なお、アルカリ性水溶液を保管用薬液とした場合は、アルカリでのエッチング作用によりウエーハ表面に面粗れが生ずることがある。この場合は、保管用液中に適当量の界面活性剤を添加することが望ましい（請求項4）。

【0019】

また、上記キレート剤は、NTA（ニトロ三酢酸）以上にキレート化合物生成能が大きいキレート剤であれば、より効果的である（請求項5）。

【0020】

そして、上記キレート剤としては、NTAの他に、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン-N, N, N', N'', N''-五酢酸）、CyDTA（ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-四酢酸）等又はこれらのナトリウム塩等を挙げることができる。これらは単独または混合状態のどちらで使用しても効果を発揮する（請求項6）。

【0021】

そして、前記キレート剤の保管用液中の添加濃度が少なくとも0.05mol/Lであれば、本発明の効果はより著しいものとなる（請求項7）。

【0022】

以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

本発明者は、上記のような酸化膜耐圧不良の発生原因を解析した結果、疎水性面を有するシリコンウエーハと金属不純物、特に銅や銀等のイオン化傾向がシリコンより小さい金属が共存した場合に問題が発生することを発見し、このような

状態が存在する場合として、特に研磨工程と洗浄工程の工程間において研磨直後のウエーハを洗浄前に一時的に液中に保管する場合が問題である事を見出した。

【0023】

金属不純物が銅の場合は特に問題であり、保管用液中の銅イオン濃度が1ppb以下の低レベルであっても、酸化膜耐圧不良が発生することが判った。また、この現象は研磨直後のウエーハに限られるものではなく、シリコンウエーハを液中に保管する場合には問題となり、特に疎水性面であるシリコンウエーハを保管する場合の全てに起こることがわかった。例えば疎水性面であるエピウエーハでも同様の現象が見られることが確認できた。

【0024】

なお、酸化膜品質不良発生の原因は明らかではないが、保管用液中にイオン化傾向がシリコンより小さい金属、例えば銅イオンが存在するとき、シリコン表面で電気化学的に反応して析出、シリコンウエーハ上に欠陥を形成する為と考えられる。

【0025】

この場合、その後の洗浄で表面に析出した銅等は除去する事が可能であるはずであるが、反応によって生じたシリコンウエーハ表面の歪み等の欠陥が残り、酸化膜品質の不良につながると思われる。

【0026】

そこで、本発明者は、上記銅等の金属イオンを無害化するため、保管液中にキレート剤を添加することとし、このキレート剤を添加した水又は薬液を使用して、シリコンウエーハの液中保管を行うことにより、シリコンウエーハの酸化膜品質の不良化を防ぐことを発想し、本発明を完成させたものである。

【0027】

すなわち、キレート剤を添加した水又は薬液を保管用液として使用することにより、銅等の金属イオンが保管用液中に混入した場合でも、金属イオンをキレート化合物とすることによって、金属イオンが電気化学的にシリコンウエーハに吸着することを防ぐことができる。これにより、保管用液の金属汚染に起因したシリコンウエーハの酸化膜耐圧不良を防止することができるのである。



## 【0028】

なお、ここでキレート剤を添加する水とは、純水、望ましくは超純水が好ましく、薬液とは、酸、アルカリ溶液及び有機溶剤等が挙げられ、より具体的にはトリクロロエチレン、エタノール等が挙げられるが、特にこれだけに限定されるものではない。

また上記キレート剤の添加量は、保管用液中の金属イオン濃度がどの程度まで上昇するか依存する。保管用液中の金属イオン濃度が高レベルの場合は、キレート剤の添加量を増加すれば、酸化膜耐圧不良を防ぐことができる。

## 【0029】

また本発明の保管方法は、保管されるシリコンウエーハの表面が親水性面であるか疎水性面であるかを問わず効果を有するものである。ただし自然酸化膜を有さない疎水性面であるシリコンウエーハは、表面が活性であり汚染され易いので、特に本発明の保管方法を使用することが有益である。

## 【0030】

従って、研磨直後の自然酸化膜を有さない疎水性面であるシリコンウエーハを液中で保管する場合において、本発明は最適であり、例えばシリコンウエーハの製造工程である研磨工程と洗浄工程の間の待ち時間に、ウエーハが液中で保管される場合に、本発明の保管方法を使用することができる。

また、本発明の他の適用場面としては、シリコンウエーハのフッ酸（HF）を用いたエッチングあるいは洗浄後に適用することが挙げられる。これはフッ酸（HF）によりシリコンウエーハ表面の酸化膜が除去され、活性となってCuに汚染され易くなるからである。

## 【0031】

よって、本発明の使用により、工程間の待ち時間に大気中に放置した場合の研磨スラリーの固着はもちろんのこと、従来の水中保管において問題となっていた保管用水からの汚染に起因した酸化膜耐圧特性の劣化を防ぐことが可能となる。

## 【0032】

また保管用液が水である場合、水に対するキレート剤の溶解度が小さいため、保管用水中の該金属イオン濃度が高濃度になる場合は、水に溶解する程度のキレ

ート剤濃度では金属汚染抑制効果が不十分な場合がある。

この場合は、キレート剤の溶解度が大きなアルカリ性水溶液を保管用薬液とし、この薬液にキレート剤を添加すればよい。

【0033】

なお、上記アルカリ性水溶液とは、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムあるいはこれらの混合液等が挙げられるが、キレート剤を十分に溶解できるものであれば、特にこれらだけに限定されるものではない。

【0034】

さらに、アルカリ性水溶液を保管用薬液とした場合は、アルカリでのエッチング作用によりウエーハ表面に面粗れが生ずることがある。この場合は、保管用液中に適当量の界面活性剤を添加することが望ましい。

【0035】

このように、アルカリによるエッチング作用によりウエーハ表面に面粗れが生ずる場合であっても、保管用液中に界面活性剤を添加することにより面粗れを防ぐことができる。これは、界面活性剤をアルカリ水溶液中に添加すると、界面活性剤分子がシリコンウエーハと物理的に吸着し、保管用液中のアルカリがシリコンウエーハと反応できなくなるためであると考えられる。

【0036】

なお、上記界面活性剤とは、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の中性界面活性剤が挙げられる。しかし、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等の他の中性界面活性剤や、あるいはポリオキシエチレンアルキルフェニル硫酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤でも、同様の効力を有する。

【0037】

また、このアルカリ性水溶液を保管用液とした場合の界面活性剤の添加量は、キレート剤を溶解するために必要なアルカリ性水溶液の量によって決定され、本発明の効果が達成される限り特別の限定はない。

【0038】

ところで、上記のキレート剤は、保管用液中に混入した金属イオンをキレート化合物とすることができれば、どのようなものであっても本発明の効果を発揮す

るが、NTA以上にキレート化合物生成能が大きいキレート剤を用いれば、より顕著な効果が得られる。これは、銅等のシリコンよりイオン化傾向の小さい金属を十分にキレート化して捕捉するには、NTA以上のキレート化合物生成能が必要だからである。

#### 【0039】

NTA以上にキレート化合物生成能が大きいキレート剤としては、他にEDTA、DTPA、CyDTA等またはこれらのナトリウム塩等を挙げることができる。これらは単独または混合状態のどちらで使用しても効果を有する。

#### 【0040】

また前述のように上記キレート剤の添加量は、保管用液中の金属イオン濃度がどの程度まで上昇するかに依存する。前工程等の外部からの汚染が少ない事がわかっていれば0.05mol/L程度の添加量で充分である。しかし、キレート剤の添加濃度が0.05mol/L以上であれば、本発明はより著しい効果を奏するものとなる。

#### 【0041】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例、比較例をあげる。

##### （実施例1、比較例1）

1ppbの銅イオンを含むように故意に汚染した水に、NTA、EDTA、DTPA、CyDTAをそれぞれ0.05mol/Lの濃度で添加した保管用液を各々用意した。さらに比較として、故意汚染をしていない純水と、1ppbの銅イオンは含むがキレート剤は添加していない保管用液をそれぞれ用意した。

次にフローティングゾーン法（FZ法）で製造したFZシリコンウエーハを用意し、その表面の自然酸化膜をフッ酸によって除去した。この処理はシリコンウエーハの表面の自然酸化膜を除去してシリコン表面を疎水面とし、研磨直後のシ

リコンウエーハと同じ状態にするために行う。この自然酸化膜を除去したFZシリコンウエーハを各々の保管用液に30分間浸漬した。その後、公知のRCA洗浄を施し、酸化膜耐圧評価を行った。酸化膜耐圧品質の評価は、酸化膜耐圧（Time Zero Dielectric Breakdown: TZDB）のCモード収率、詳しくはリンドープポリシリコン電極（酸化膜厚25nm、電極面積8mm<sup>2</sup>）を作成し、判定電流値1mA/cm<sup>2</sup>で評価した絶縁破壊電界8MV/cm以上の良品率で評価した。

## 【0043】

ここで、RCA洗浄は、Kernが提案したシリコンウエーハの標準的洗浄方法で、3段の工程からなり、1段目にNH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で酸化膜とシリコン表面を除去し、2段目でHFにより前段でついた酸化膜を除去し、3段目でHCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>により重金属を除去して自然酸化膜をつけるシリコンウエーハの洗浄方法である。またCモード収率は数値が高い程、良品であることを示す。

## 【0044】

その結果を表1に示す。

【表1】

銅汚染	キレート剤	Cモード収率 (%)
無し	無し	100
有り	無し	8
有り	NTA	100
有り	EDTA	100
有り	DTPA	100
有り	CyDTA	100

## 【0045】

表1から明らかなように、銅汚染された水にキレート剤を添加しないでシリコンウエーハを保管した場合は、酸化膜耐圧品質の劣化が著しい。それに対してキレート剤を添加した保管用液にウエーハを保管した場合は、どのキレート剤を添

加した場合であっても、故意に金属汚染を施しているにもかかわらず、純水にウエーハを保管した場合と同様に、酸化膜耐圧品質の劣化が発生していないことがわかる。

## 【0046】

## (実施例2、比較例2)

表2に示すような条件で保管用液を調製し、それぞれ用意した。本実施例では多量のキレート剤を溶解するために、保管用薬液としてアルカリ性水溶液であるアンモニア水を用いた。

そして実施例1と同様に、フッ酸で自然酸化膜を除去したFZシリコンウエーハを各々の保管用水槽に30分間浸漬した。その後、RCA洗浄を施し、酸化膜耐圧評価及びマイクロラフネスの評価を行った。なお、マイクロラフネスは日立電子エンジニアリング社製LS-6000のヘイズモード、検出電圧900Vにより評価した。なお、マイクロラフネスの評価値は大きい値ほど表面が粗れていることを示す。

## 【0047】

その結果を表2に示す。

【表2】

銅イオン濃度 (ppb)	EDTA濃度 (mol/l)	アンモニア水	界面活性剤	Cモード収率 (%)	マイクロラフネス (Bit)
0	—	—	—	100	56
1000	0.05	有	有	35	58
1000	0.5	有	有	100	53
1000	0.5	有	無	100	136

## 【0048】

表2にあるように、故意に汚染をした保管用液の銅イオン濃度が1000ppbと高レベルの場合、EDTAの濃度を0.05mol/Lとした場合は、酸化膜耐圧品質の劣化を防ぐ効果はあげているが、完全に劣化を防止し切れていない

。しかし、EDTAの濃度を $0.5\text{mol/L}$ とした場合は、酸化膜耐圧品質の劣化を完全に防止でき、故意汚染しなかった純水中に浸漬したウエーハと同等の酸化膜品質が得られることがわかる。

【0049】

すなわち、保管用液中の金属イオン濃度に応じてキレート剤を添加することにより、保管用液中の金属イオン濃度が高レベルであっても、酸化膜耐圧の劣化を防ぐことができるのである。

【0050】

また、本実施例では多量のEDTAを溶解するために保管用薬液にアンモニア水を使用したため、界面活性剤を添加しない場合は、酸化膜耐圧品質の劣化は防ぐことができるものの、シリコンウエーハ表面に面粗れが発生する。しかし界面活性剤を添加することで面粗れが防止でき、アルカリ水溶液中にウエーハを保管しているにもかかわらず、純水中に保管した場合と同等のウエーハ表面を維持できることがわかる。

【0051】

以上の実施例はフッ酸で自然酸化膜を除去したシリコンウエーハを使用したのが、研磨直後のシリコンウエーハのように酸化膜を有さないシリコンウエーハについても同様の結果が得られている。

また、本実施例では銅イオンにより故意汚染を行ったが、銀等の他の金属イオンにより保管用液が汚染された場合においても同様の結果が得られている。

【0052】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0053】

例えば、本発明が適用される場面としては、シリコンウエーハを製造する工程において、ウエーハを一時的に保管する場合に限らず、シリコンウエーハを液中で保管する場合であれば、いかなる場合であっても適用可能であり、上記の効果

を有する。

【0054】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、シリコンウエーハを液中で保管する場合に問題となっていた、保管用液からの金属汚染に起因する酸化膜耐圧不良を防ぐことができる。

特に、研磨工程後の疎水性面であるシリコンウエーハを、洗浄工程に送られるまでの待ち時間に液中で保管する場合に、本発明を使用すれば、ウエーハを大気中に放置した場合の研磨スラリーの固着を防止しつつ、シリコンウエーハの酸化膜耐圧不良の発生を防ぐことができる。

整理番号 97 00085

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコンウエーハを液中で保管する方法において、シリコンウエーハの保管用液からの金属汚染に起因した酸化膜耐圧不良を防止する。

【解決手段】 シリコンウエーハを液中で保管する方法において、キレート剤を添加した水又は薬液にウエーハを保管することを特徴とする、シリコンウエーハを液中で保管する方法。

【選択図】 なし



【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000190149  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号  
【氏名又は名称】 信越半導体株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100102532  
【住所又は居所】 東京都台東区元浅草2-6-4 上野三生ビル4F  
【氏名又は名称】 好宮 幹夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000190149]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内1丁目4番2号
氏 名	信越半導体株式会社